

**СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК
КАРБИДА КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ
ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ
МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАН-ВОДОРОД**

*П.А.Иванов, В.В.Зеленцн, А.М.Данишевский,
С.Г.Старобинец, В.Е.Челноков*

К началу 90-х годов в эпитаксиальной технологии монокристаллического карбида кремния ведущую роль заняла газофазная эпитаксия (ГФЭ). Основные достоинства газофазной эпитаксии по сравнению с использовавшимися ранее методами (сублимационной [1] и жидкофазной [2] эпитаксией) — это возможность проведения процесса при атмосферном давлении газа в реакционной камере, более низкие температуры и более управляемые условия роста, возможность использования для легирования как газообразных, так и жидких источников. В настоящее время данным методом выращивают гомоэпитаксиальные пленки SiC гексагональных политипов 6H, 4H и 15R, а также гетероэпитаксиальные пленки кубического SiC на подложках 6H-SiC и на кремнии [3].

Для роста SiC методом ГФЭ в качестве источников кремния и углерода используют в основном смеси кремний- и углеродсодержащих газов, разбавленные водородом. Однако интересным представляется использование единого ис-

точника кремния и углерода в газовой фазе. В данной работе мы сообщаем о свойствах пленок 6H-SiC , выращенных в системе метилтрихлорсилан-водород ($\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$). Метилтрихлорсилан, который содержит кремний и углерод в стехиометрическом для SiC соотношении, использовался в качестве такого единого источника. Ранее данная система уже применялась для выращивания гетероэпитаксиальных пленок кубического карбида кремния [4,5]. В ходе настоящей работы мы определили условия роста гомоэпитаксиальных пленок 6H-SiC на подложках 6H-SiC . Кристаллическая структура слоев изучалась путем рамановских исследований. Кроме того, на основе выращенных пленок были изготовлены и исследованы структуры металл-окисел-полупроводник (МОП) с целью изучения электрофизических характеристик слоев.

Пленки выращивались в горизонтальном водоохлаждаемом кварцевом реакторе с индукционным ВЧ нагревом. Газовая смесь, состоящая из водорода и паров метилтрихлорсилана, вводилась непосредственно в зону нагрева. Необходимая концентрация CH_3SiCl_3 в газовой смеси достигалась путем барботирования части водородного потока через жидкий метилтрихлорсилан, поддерживаемый при температуре 0°C . При этом мольная доля CH_3SiCl_3 в смеси оценивалась по формуле

$$C_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3} [\text{mol}\%] = \frac{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3} \cdot I_{\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_3}}{760 \sum I_{\text{H}_2}} \cdot 100\%,$$

где $P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}$ [мм. рт. ст.] — равновесное давление паров метилтрихлорсилана при заданной температуре, $I_{\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_3}$ — поток водорода через барботер, $\sum I_{\text{H}_2}$ — суммарный поток водорода через реактор. В проведенных экспериментах суммарная скорость потока варьировалась в пределах 3.5–5.7 см/с, а концентрация метилтрихлорсилана — в пределах 0.034–0.056 мол.%. Температура роста изменялась от 1460 до 1650°C . В качестве подложек использовались промышленные пластины $n\text{-6H-SiC}$ с плоскостью, перпендикулярной гексагональной оси кристалла. Пленки выращивались на полярной Si-грани, выявленной с помощью термического окисления. Плоскость некоторых пластин была разориентирована относительно сингулярной грани (0001) в направлении [1120] и [1100] на 2–3°. Выращенные пленки имели толщину в пределах 10–20 мкм (скорость роста 3–10 мкм/ч).

Главные задачи, которые были поставлены для рамановских исследований, — это изучение кристаллической структуры слоев, включая их политипную структуру, а так-

же определение наличия включений других фаз (кремния и углерода).

В качестве источника возбуждения рамановского рассеяния использовалась линия 514.5 нм аргонового лазера, для которой карбид кремния достаточно прозрачен. Были обеспечены условия, при которых падающий на образец луч лазера рассеивался в основном в пленке, а не в подложке. С этой целью использовалась геометрия скользящего падения лазерного луча на поверхность пленки; при этом поляризация электрического вектора световой волны устанавливалась перпендикулярной плоскости падения луча. В данной геометрии лазерный луч почти полностью отражается от пленки, так что основной вклад в рассеяние дает приповерхностный слой.

В спектрах рамановского рассеяния исследованных пленок наблюдались обычные для кристаллического SiC фонные полосы. Кристаллическая структура пленок (монокристалл или поликристалл) определялась путем сравнения поляризационных характеристик рамановских полос для спектров, полученных от пленок и от подложек в одинаковых условиях проведения эксперимента. Кратко суть данного метода состоит в следующем.

Если пленка поликристаллическая, степень поляризации рассеянного света должна существенно ослабляться, поскольку в освещенную область пленки попадают хаотически ориентированные микрокристаллы (при скользящем падении лазерный луч занимает на образце площадь около 0.3×3 мм). Если же пленка монокристаллическая, то в одинаковой геометрии эксперимента степени поляризации рассеянного света от пленки и от подложки будут близкими. В последнем случае с большой вероятностью можно говорить и о том, что пленка имеет одинаковую с подложкой симметрию, т. е. политипную структуру. Сравнительные исследования поляризационных характеристик рассеяния от подложек и от выращенных нами пленок показали их подобие, что указывает на монокристаллическую структуру последних.

Более строгий вывод о политипе, в котором выросла та или иная пленка, делался на основании данных о спектральном положении полос рамановского рассеяния, и прежде всего тех полос, которые связаны с акустическими фононами (эти полосы значительно сильнее диспергируют при переходе от политипа к политипу, чем полосы, связанные с оптическими фононами [6]). Наиболее удобно в этом смысле отслеживать достаточно интенсивную акустическую моду с симметрией E_2 , которая в 6H-SiC имеет частотный сдвиг 150, в 8H-SiC — 117, в 15R-SiC — 173, и в 21R-SiC — 131 см^{-1} [7]. Полученные нами структура рамановских по-

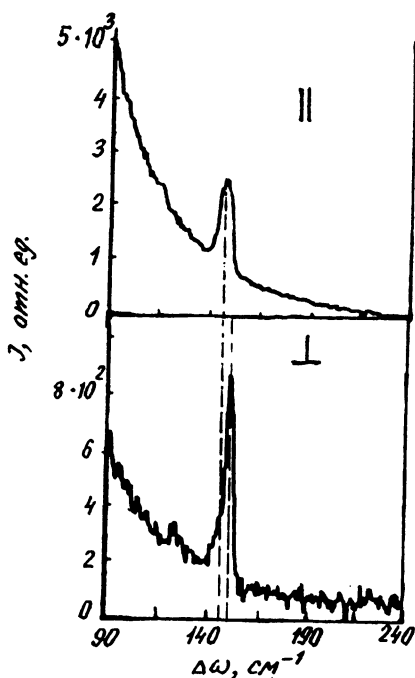


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния от пленки № 37 в области акустических фононов SiC (для поляризации рассеянного света параллельной и перпендикулярной плоскости поляризации возбуждающего луча). Спектры типичны для всех исследованных пленок.

лос и их энергетические положения оказались характерными для 6H-SiC [8]. В частности, упомянутая выше акустическая мода имела для всех исследованных пленок сдвиг частоты, равный 150 см^{-1} (рис. 1).

При одинаковой ориентации плоскости поляризации света по отношению к кристаллографическим осям SiC в спектрах, полученных как от пленок, так и от подложек, наблюдались обычные для 6H-SiC полосы рассеяния на частотах 504 и 510 см^{-1} . Однако помимо этого в спектрах ряда пленок наблюдалась узкая полоса с полушириной $4-6 \text{ нм}$ в окрестности частоты 520 см^{-1} , связанная с наличием в пленках довольно крупных кластеров кристаллического кремния размером не менее 30 нм (на рис. 2 показаны типичные участки рамановских спектров в интервале $420-540 \text{ см}^{-1}$, полученных для подложки и двух пленок). Для одного из образцов интенсивность указанной полосы оказалась такой высокой, что на ее фоне другие фононные линии в этом диапазоне

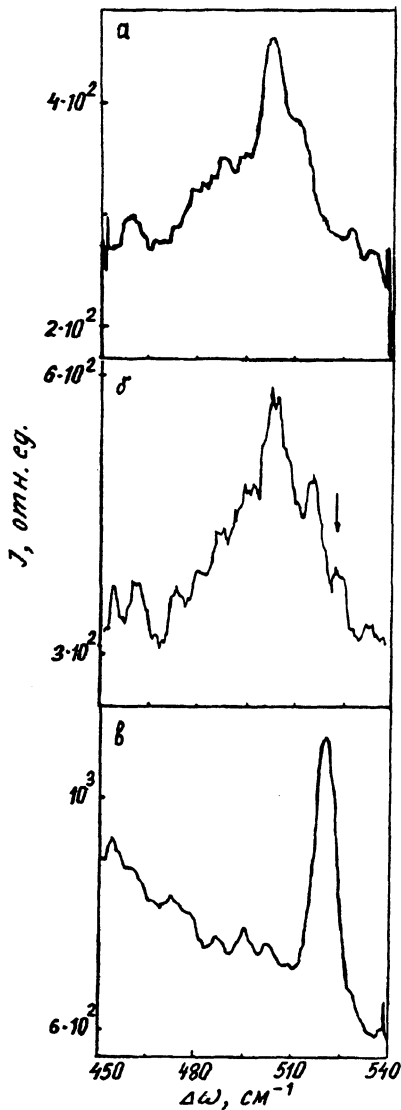


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния от подложки (а) и от двух пленок (б — № 37, в — № 38) в интервале 450–540 см⁻¹.

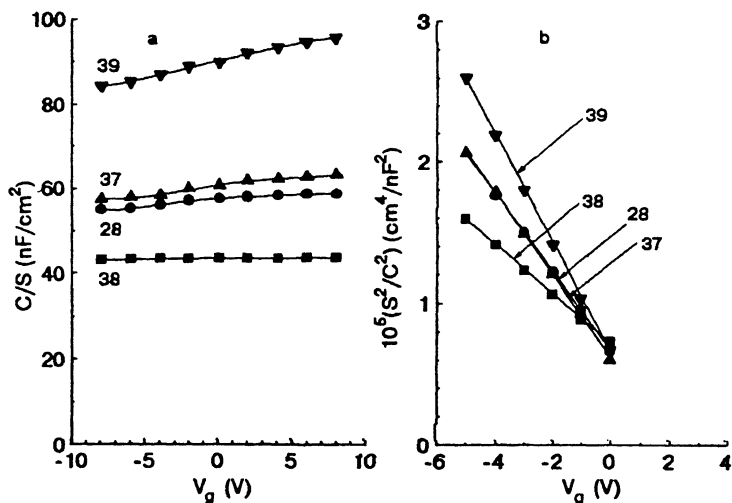


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики МОП структур, изготовленных на пленках из разных процессов.

а — структуры с толстым окислом, *б* — структуры с тонким окислом.

не проявлялись (рис. 2, *в*). Отметим, что в данной пленке включения были видны в микроскоп; их поперечный размер составлял в среднем несколько микрометров.

При исследовании электрических свойств МОП структур мы ставили целью сравнить скорости окисления разных пленок и концентрацию в них электрически активных примесей. Окисление проводилось в проточном кварцевом реакторе в потоке сухого кислорода (расход 500 см³/мин) при температуре 1100° С. При этом на каждой из исследованных пленок изготавливались структуры с “толстым” и “тонким” окислами. Для получения толстого окисла пленки окислялись 5 ч, а для тонкого — 10 мин. На структурах с толстым окислом измерялись толщины окисных пленок, а на структурах с тонким окислом — концентрация легирующих примесей. Вольт-фарадные характеристики МОП структур измерялись при комнатной температуре на частоте 1 кГц. Их вид соответствует полупроводнику *n*-типа проводимости (рис. 3).

Для структур с толстым окислом глубина модуляции емкости напряжением на затворе была небольшой (рис. 3, *а*). Толщина окисла для каждого из образцов оценивалась по величине емкости МОП структур: $d_{ox} = \epsilon_o x S / C_{ox}$, где $\epsilon_{ox} = 3.8\epsilon_o$ — диэлектрическая проницаемость SiO₂, C_{ox}/S — удельная емкость МОП структуры в режиме аккумуляции (последняя измерялась при напряжении на за-

Номер образца	Толщина толстого окисла, нм	Концентрация доноров, см ⁻³
38	76.8	$8.1 \cdot 10^{18}$
28	57.7	$5.1 \cdot 10^{18}$
37	53.0	$4.7 \cdot 10^{18}$
39	35.0	$3.6 \cdot 10^{18}$

творе +8 В). Рассчитанная толщина окислов изменялась для разных образцов от 35 до 77 нм и в среднем превышала толщину, которая получается для сублимационных слоев *n*-6H-SiC в аналогичных условиях окисления (30 нм) [9]. Максимальная толщина окисла (77 нм) была получена на пленке с крупными кремниевыми включениями (см. рамановский спектр на рис. 2, б).

Для структур с тонким окислом глубина модуляции емкости напряжением на затворе была достаточно большой для того, чтобы в режиме неравновесного обеднения измерить для каждой из пленок концентрацию нескомпенсированных доноров. Вольт-фарадные характеристики МОП структур, построенные в координатах C^2-V , были линейными при напряжениях на затворе, соответствующих обеднению полупроводника основными носителями (рис. 3, б). Измеренные по наклону этих характеристик величины концентрации нескомпенсированных доноров в пленках изменялись в пределах $(4-8) \cdot 10^{18}$ см⁻³. При этом была обнаружена корреляция величины концентрации с толщинами толстого окисла: чем больше толщина окисла, тем выше концентрация доноров (табл. 1).

Полученные нами экспериментальные результаты могут быть прокомментированы следующим образом.

Наличие в пленках кремния, проявляющееся в спектрах рамановского рассеяния, по-видимому, однозначно говорит об избыточном соотношении Si:C в газовой фазе. При этом помимо бифазного осаждения карбида кремния и кремния избыток кремния над растущей пленкой может приводить к росту SiC с большой концентрацией углеродных вакансий (известно, что карбид кремния обладает относительно широкой областью гомогенности, смещенной в сторону кремния [10]). Ранее было установлено, что концентрация вакансий влияет на величину параболической константы скорости окисления SiC. Так, скорость окисления карбида

кремния заметно уменьшается в ряду политипов $3C-SiC \rightarrow 6H-SiC \rightarrow 15R-SiC \rightarrow 4H-SiC$ [11], в котором, как считается, концентрация равновесных углеродных вакансий уменьшается [10].

Другой аспект проявления нестехиометрии — это показанная недавно возможность управляемого легирования эпитаксиальных слоев SiC только за счет изменения соотношения $Si:C$ во внешней фазе. Так, во многих экспериментах по легированию пленок SiC в процессе ГФЭ было обнаружено, что увеличение соотношения $Si:C$ в газовой фазе приводит (при прочих равных условиях) к увеличению концентрации донорных атомов азота, которые замещают в решетке SiC атомы углерода [12,13]. Кроме того, в пленках, выращиваемых вакуумной сублимационной эпитаксией, гетерирование углеродосодержащих компонентов в паровой фазе, обедненной кремнием, также способствует уменьшению концентрации азота [14]. Если рассматривать полученные нами результаты с этих позиций, то высокая скорость окисления пленок, высокая концентрация доноров в пленках и их корреляция становятся понятными: они обусловлены большим соотношением $Si:C$ в газовой фазе, которое приводит к значительному отклонению от стехиометрии в выращенных пленках.

В заключение можно констатировать, что в системе метилтрихлорсилан-водород возможно осаждение гомоэпитаксиальных слоев $6H-SiC$, однако для улучшения их свойств необходимы более детальные исследования процесса роста с термодинамических и кинетических позиций.

Авторы выражают благодарность В.Н. Паптелееву и Т.П. Самсоновой за помощь в подготовке образцов. Работа выполнена при частичной поддержке Министерства обороны США.

Список литературы

- [1] Аникин М.М., Гусева Н.Б., Дмитриев В.А., Сыркин А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер. 1984. Т. 20. С. 1768.
- [2] Бритун В.Ф., Дмитриев В.А., Емельянова И.В., Иванова Н.Г., Попов И.В., Чернов М.А., Цуцелус В.Г. // ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 214.
- [3] Davis R.F., Kelner G., Shur M., Palmour J.W., Edmond J.A. // Proc. of the IEEE. 1991. V. 79. P. 677.
- [4] Nishino S., Saraie J. // Springer Proc. in Phys. / Ed. by G.L. Harris, M.G. Spencer and C.Y. Yang. 1989. V. 34. P. 45.
- [5] Saidov M.S., Shamuratov Kh.A., Kadyrov M.A. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 87. P. 519.
- [6] Nakashima S., Katahama H., Nakakura Y., Mitsuishi A. // Phys. Rev. 1986. B33. P. 5721.
- [7] Nakashima S., Tahara K. // Phys. Rev. 1989. B40. P. 6339.
- [8] Feldman D.W., Parker J.H., Jr., Choyke W.J., Patrick L. // Phys. Rev. 1968. V. 170. P. 698.

- [9] Иванов П.А., Константинов А.О., Пантелеев В.Н., Самсонова Т.П., Челноков В.Е. // ФТП. 1994. Т. 28. С. 1172.
- [10] Водаков Ю.А., Ломакина Г.А., Мозов Е.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 1327.
- [11] Лаухе Ю., Туров Ю.М., Цветков В.Ф., Щепански Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер. 1981. Т. 17. С. 254.
- [12] Larkin D.J., Neudeck P.G., Powell J.A., Matus L.G. In: Silicon Carbide and Related Materials / Ed. by M.G. Spencer, R.P. Devaty, J.A. Edmond, M. Asif Khan, R. Kaplan, M. Rahman // Unst. Phys. Conf. Ser. N 137; Inst. Phys. Publishing. Bristol and Philadelphia, 1993. P. 51.
- [13] Neudeck P.G., Petit J.B., Salupo C.S. // Proc. of the 2nd HiTEC (Albuquerque, NM). 1994. P. X-23.
- [14] Konstantinov A.O., Ivanov P.A. In: Silicon Carbide and Related Materials / Ed. by M.G. Spencer, R.P. Devaty, J.A. Edmond, M. Asif Khan, R. Kaplan, and M. Rahman; Inst. Phys. Conf. Sr. N 137; Inst. Phys. Publishing. Bristol and Philadelphia, 1993. P. 37.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 ноября 1994 г.